



12

## DEMANDE DE BREVET EUROPEEN

21 Numéro de dépôt : 92403433.3

51 Int. Cl.<sup>5</sup> : C07D 213/75, A01N 43/00,  
C07D 277/46, C07D 295/28,  
C07D 261/14, C07D 285/125,  
C07D 239/42, C07D 231/40,  
C07D 307/22

22 Date de dépôt : 17.12.92

30 Priorité : 19.12.91 GB 9126955

72 Inventeur : Black, Malcom Henry

9 Longfield Gardens

Tring, Herts. HP23 4DN (GB)

Inventeur : Blade, Robert John

23 Fantail Lane

Tring, Herts. HP23 4EN (GB)

Inventeur : Cockerill, George Stuart

33 Hartwort Close, Walnut Tree

Milton Keynes, MK7 7LJ (GB)

Inventeur : Pulman, David Allen

16 Francisco Vista, 2041 Francisco Street

Berkeley, California CA 94709 (US)

43 Date de publication de la demande :

23.06.93 Bulletin 93/25

84 Etats contractants désignés :

AT BE CH DE DK ES FR GB GR IE IT LI LU NL  
PT SE

71 Demandeur : ROUSSEL-UCLAF

35, Boulevard des Invalides

F-75007 Paris (FR)

74 Mandataire : Vieillefosse, Jean-Claude et al  
Roussel-Uclaf 111, route de Noisy B.P. 9  
F-93230 Romainville (FR)

54 Dérivés d'amides hétérocycliques et leur utilisation comme pesticides.

57 Composés à activité pesticide de formule (I)



ou l'un de ses sels, dans lequel Q est un système à noyau monocyclique ou un système à noyau condensé bicyclique, éventuellement substitués, dans lequel au moins un noyau est aromatique ou Q est un groupe dihalogénovinyle ou un groupe  $R_6C\equiv C-$ , dans lequel  $R_6$  est  $C_{1-4}$ -alkyle, tri- $C_{1-4}$ -alkylsilyle, halogène ou hydrogène ;

$Q_1$  est un noyau 1,2-cyclopropyle, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) choisi(s) parmi  $C_{1-3}$ -alkyle, halogène,  $C_{1-3}$ -halogénoalkyle,  $C_{1-3}$ -alkynyle, ou cyano ; ou  $Q_1$  est  $(CH_2)_m$ , dans lequel  $m = 1$  à  $7$  ;  $a = 0$  ou  $1$  ;  $b = 0$  ou  $1$  ;

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  sont identiques ou différents, l'un d'eux au moins étant hydrogène et les autres étant choisis indépendamment parmi hydrogène, halogène,  $C_{1-4}$ -alkyle ou  $C_{1-4}$ -halogénoalkyle ;

$X_1$  est oxygène ou soufre ;

$R_1$  est un système à noyau hétéroaromatique ou partiellement saturé, à cinq ou six chaînons, contenant un minimum d'un et jusqu'à quatre hétéroatomes choisi(s) individuellement parmi l'azote, le soufre et l'oxygène, ou  $R_1$  est un système à noyau saturé à cinq ou six chaînons, contenant un ou plusieurs hétéroatome(s) choisi(s) individuellement parmi l'azote, l'oxygène et le soufre ;

sont décrits ainsi que leurs procédés de préparation, les composés intermédiaires utilisés dans leur préparation, les compositions pesticides qui les contiennent, et leur utilisation contre des parasites.

Cette invention concerne des composés pesticides, des procédés pour les préparer, des compositions les contenant et leur utilisation dans le traitement des nuisibles.

Des amides insaturés possédant une chaîne méthylène de 1 à au moins 10 atomes de carbone, contenant éventuellement au moins un oxygène ou un groupe méthylène supplémentaire, sont connus comme pesticides ou comme insecticides possédant divers groupes terminaux qui englobent dans leur cadre les groupes phényle éventuellement substitués (demande de brevet européen n°228222, 194764, 225011, demande de brevet japonais n°57-212150, Meisters et Wailes, Aust. J. Chem. 1966, 19, 1215, Vig et al., J. Ind. Chem. Soc. 1974, 51 (9), 817) ou pyridyle (demande de brevet européen 269457) ou un système bicyclique à noyaux condensés (demandes de brevets européens n°143593, 228853), un groupe dihalogénovinyle ou un groupe éthynyle éventuellement substitué (demande de brevet européen 228222). EP-A-369762 décrit un groupe interstitiel cycloalkyle reliant le motif diène au groupe terminal.

H.O. Huisman et al, Rev. trav. chim., 77, 97-102 (1958), décrit un groupe de 5-(2,6,6-triméthyl-cyclohexényl)-2,4-pentadiénamides comme insecticides.

On a maintenant découvert, ce qui est surprenant, que certains nouveaux amides N-hétéro-cycliques insaturés ont une utilité en tant que pesticides ayant des propriétés améliorées par rapport à ceux dans lesquels le groupe amide est un groupe acyclique. Par conséquent, la présente invention fournit un composé de formule (I):



ou un de ses sels, dans lequel Q est un système,

éventuellement substitué, monocyclique ou bicyclique à noyaux condensés dans lequel au moins un noyau est aromatique, ou Q est un groupe dihalogénovinyle ou un groupe  $R^6C\equiv C-$ , dans lequel  $R_6$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ , tri(alkyl en  $C_1-C_4$ )silyle, halogéno ou un hydrogène;

$Q_1$  est un noyau 1,2-cyclopropyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupes alkyle en  $C_1-C_3$ , halogéno, halogénoalkyle en  $C_1-C_3$ , alcynyle ou cyano; ou  $Q_1$  est  $(CH_2)_m$ , où  $m = 1$  à 7;  $a = 0$  ou 1;  $b = 0$  ou 1;

$R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$  et  $R_5$  sont identiques ou différents, l'un au moins étant un hydrogène et les autres étant indépendamment choisis parmi un hydrogène, un halogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_4$  ou un groupe halogénoalkyle en  $C_1-C_4$ ;

$X_1$  est un oxygène ou un soufre;

$R_1$  est un système hétéroaromatique ou cyclique partiellement saturé à cinq ou six chaînons, contenant un minimum d'un et jusqu'à quatre hétéroatomes, choisis indépendamment parmi l'azote, le soufre et d'oxygène, ou  $R_1$  est un système cyclique saturé à cinq ou six chaînons, contenant un ou deux hétéroatomes, choisis indépendamment parmi l'azote, l'oxygène et le soufre.

$R_1$  est éventuellement substitué par 1 à 5 substituants choisis parmi un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy en  $C_1-C_4$ , chacun étant éventuellement substitué par 1 à 5 atomes d'halogène; un halogène, un groupe cyano, alcynyle en  $C_1-C_3$ , alcényle en  $C_1-C_3$ , nitro, un groupe  $S(O_n)R_7$ , dans lequel  $n = 0$ , 1 ou 2, et  $R_7$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ , éventuellement substitué par 1-5 halogènes, un groupe  $NR_8R_9$ , dans lequel  $R_8$  et  $R_9$  sont choisis indépendamment parmi un hydrogène ou un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ , un groupe  $=X_2$ , dans lequel  $X_2 = O$ ,  $S$  ou  $NR_{10}$ , où  $R_{10}$  est choisi parmi un hydrogène, un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ , alcoxy en  $C_1-C_4$  et  $COR_{11}$  où  $R_{11}$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_4$ .

Avantageusement,  $R_1$  est un groupe pyridine, furanne, pyranne, thiophène, pyrrole, pyrazole, imidazole, thiazole, oxazole, isoxazole, isothiazole, triazole, pipéridine, morpholine, tétrahydropyranne, éventuellement substitué.

Avantageusement, les substituants du noyau  $R_1$  sont des groupes alkyle en  $C_1-C_4$ , halogéno ou alkyle en  $C_1-C_4$  substitué par 1-5 halogènes. De préférence, les substituants sont des groupes méthyle, éthyle, chloro, fluoro ou trifluorométhyle.

Lorsque Q est un système cyclique, parmi les substituants convenables, on peut citer les groupes hydrocarbyle en  $C_1-C_6$ , alcoxy en  $C_1-C_6$  ou méthylénedioxy, chacun étant éventuellement substitué par un à cinq atomes d'halogène, ou groupes cyano ou nitro, ou le substituant est un groupe  $S(O_n)R_7$ , dans lequel  $n$  est égal à 1, 1 ou 2 et  $R_7$  est un groupe en  $C_1-C_6$  éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes ou  $R_7$  est un groupe amino éventuellement substitué par un ou deux groupes alkyle en  $C_1-C_6$ , ou le substituant est un groupe  $NR_8R_9$ , dans lequel  $R_8$  et  $R_9$  sont choisis indépendamment parmi un hydrogène, ou un groupe alkyle en  $C_1-C_6$  ou  $COR_{12}$ , dans lequel  $R_{12}$  est un groupe alkyle en  $C_1-C_6$ , ou un groupe  $COR_{12}$ , dans lequel  $R_{12}$  est un groupe alcoxy en  $C_1-C_6$ .

Avantageusement, Q est un système cyclique contenant de 5 à 10 atomes contenant un maximum de trois hétéroatomes choisis parmi N, O ou S, et les atomes de carbone restants sont éventuellement substitués, comme ci-dessus.

Avantageusement, Q est un groupe phényle, pyridyle, naphtyle, ou un système bicyclique à noyau condensé contenant un maximum de 3 hétéroatomes choisis parmi N, O ou S, chacun étant éventuellement substitué,

comme ci-dessus.

De préférence, Q est un noyau aromatique monocyclique ou un système bicyclique à noyaux condensés dont au moins un noyau est aromatique et contient 0 ou 1 atome d'azote ou 0 ou 1 atome de soufre.

Lorsque Q est un noyau aromatique monocyclique, il s'agit avantageusement d'un groupe phényle, pyridyle, thiényle et, de préférence, phényle. Lorsque Q est un système bicyclique à noyaux, il s'agit de préférence d'un groupe naphtyle, quinoléinyle, tétrahydronaphtyle ou indanyl.

Le système cyclique Q contient normalement jusqu'à trois substituants et est avantageusement non substitué ou substitué par un, deux ou trois substituants tels que des groupes halogéno ou halogénoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, comme un groupe trifluorométhyle. La substitution du système cyclique Q dépend de la nature de ce système cyclique, mais se fait de préférence en position 3, 4 ou 5 lorsque Q est un noyau à 6 chaînons. Avantageusement, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>5</sub> sont choisis parmi un hydrogène, un groupe méthyle ou un fluor. Avantageusement, la stéréochimie des doubles liaisons est (E). Avantageusement, lorsque R<sub>3</sub> ou R<sub>5</sub> est un fluor, la stéréochimie de la double liaison à laquelle est fixé R<sub>3</sub> ou R<sub>5</sub> est (Z).

De préférence, R<sub>2</sub> est un hydrogène, R<sub>3</sub> est un hydrogène ou un fluor, R<sub>5</sub> est un hydrogène ou un fluor et R<sub>4</sub> est un hydrogène ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, tout particulièrement méthyle.

De préférence, Q<sub>1</sub> est un groupe 1,2-cyclopropyle ou un groupe (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>.

De préférence, lorsque Q<sub>1</sub> est un noyau 1,2-cyclopropyle, b = 0, a = 0.

De préférence, la configuration stéréochimique du groupe cyclopropyle dans la chaîne est telle que les groupes Q et la chaîne carbonée latérale sont fixés au noyaux de manière à avoir une géométrie trans. De préférence, la position 3 du noyau cyclopropyle n'est pas substituée. Parmi les substituants qui conviennent sur les positions 1 et 2 du noyau cyclopropyle, on peut citer les groupes fluoro, chloro, méthyle ou trifluorométhyle. De préférence, la position 2 est non substituée et la position 1 est non substituée ou substituée par un fluor ou un chlore.

Lorsque Q<sub>1</sub> est (CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub> et que b = 1, la valeur de m est de préférence égale à 6 lorsque a = 1 et de préférence égale à 7 lorsque a = 0.

Un groupe de composés de formule (I) qui convient est celui de formule (II)



ou un de ses sels, formule dans laquelle Q<sub>a</sub> est un groupe phényle ou pyridyle éventuellement substitué, ou un système bicyclique à noyaux condensés éventuellement substitué, dont au moins un noyau est aromatique et qui contient 0 ou 1 atome d'azote ou 0 ou 1 atome de soufre.

Q<sub>1a</sub> est un noyau 1,2-cyclopropyle éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, halogéno ou halogénoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; R<sub>2a</sub>, R<sub>3a</sub>, R<sub>4a</sub> et R<sub>5a</sub> sont identiques ou différents, l'un au moins étant un hydrogène et les autres étant choisis indépendamment parmi un hydrogène, un halogène, ou un groupe alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> ou halogénoalkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; X<sub>1a</sub> est un oxygène ou un soufre; R<sub>1a</sub> est tel que défini ci-dessus.

Lorsque Q<sub>a</sub> contient un système aromatique, comme substituants convenables, on peut citer un ou plusieurs groupes choisis parmi les groupes halogéno, cyano, nitro, alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> et méthylénedioxy, chacun étant éventuellement substitué par un ou plusieurs halogènes, ou le substituant est un groupe S(O)<sub>n</sub>R<sub>7a</sub>, dans lequel n est égal à 0, 1 ou 2 et R<sub>7a</sub> est un groupe en C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> éventuellement substitué par un halogène.

De préférence, Q<sub>a</sub> est un groupe phényle ou naphtyle ou pyridyle.

Avantageusement, R<sub>2a</sub>, R<sub>3a</sub>, R<sub>4a</sub> et R<sub>5a</sub> sont choisis parmi un hydrogène, un groupe méthyle et un fluor.

R<sub>1a</sub> est tel que défini ci-dessus.

Le groupe préféré de composés de formule (II) englobe ceux de formule (III)



dans laquelle Q<sub>a</sub>, Q<sub>1a</sub>, R<sub>4a</sub> et R<sub>1a</sub> sont tels que définis ci-dessus.

Un groupe préféré de composés de la présente invention englobe ceux de formule (IV)



dans laquelle Q, Q<sub>1</sub>, R<sub>4</sub> et R<sub>1</sub> sont tels que définis ci-dessus.

Les composés préférés de formule (IV) englobent ceux dans lesquels Q est un groupe phényle substitué, Q<sub>1</sub> est un noyau 1,2-cyclopropyle trans, dans lequel la position 2 du noyau cyclopropyle est non substituée ou substituée par un groupe fluoro ou chloro, R<sub>4</sub> est un groupe méthyle ou un hydrogène, R<sub>3</sub> et R<sub>5</sub> sont des atomes d'hydrogène ou de fluor et R<sub>1</sub>.

Le terme halogéno signifie fluoro, chloro, bromo et iodo.

Le terme hydrocarbyle signifie alkyle, alcényle, alcynyle, arylalkyle, y compris un groupe alkyle ou alcényle cyclique, éventuellement substitué par un groupe alkyle, alcényle ou alcynyle; et alkyle ou alcényle substitué par des groupes alkyle et alcényle cycliques, et phényle.

Les sels des composés de la présente invention sont normalement des sels d'addition avec un acide. Ces

5 sels peuvent être formés à partir d'acides minéraux ou organiques ou cycloalkyliques. Parmi les sels que l'on préfère, on peut citer ceux formés à partir des acides chlorhydrique, bromhydrique, sulfurique, citrique, nitrique, tartrique, phosphorique, lactique, benzoïque, glutamique, aspartique, pyruvique, acétique, succinique, fumrique, maléique, oxaloacétique, hydroxynaphtoïque, iséthionique, stéarique, méthanesulfonique, éthanesulfonique, benzènesulfonique, toluène-p-sulfonique, lactobionique, glucuronique, thiocyanique, propionique, embonique, naphténoïque et perchlorique.

10 Les composés de formule (I) peuvent exister sous un certain nombre de formes stéréoisomères. La présente invention englobe à la fois les isomères géométriques et les stéréoisomères, et leurs mélanges. La présente invention englobe aussi les composés de formule (I) contenant des radioisotopes, en particulier ceux dans lesquels un à trois atomes d'hydrogène sont remplacés par du tritium ou un ou plusieurs atomes de carbone sont remplacés par <sup>14</sup>C.

15 Sous un autre aspect, la présente invention fournit un procédé de préparation d'un composé de formule (I), telle que définie ci-dessus, qui comprend

a) lorsque  $X_1$  est un oxygène, la réaction de l'acide ou dérivé d'acide  $Q(CH_2)_a(O)_bQ_1CR_2=CR_3CR_4=CR_5C(=X_1)Z_1$  correspondant avec une amine  $H_2NR_1$ , où  $Q$ ,  $a$ ,  $b$ ,  $Q_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  et  $R_1$  sont tels que définis ci-dessus et  $X$  est un oxygène et  $Z_1$  est un groupe hydroxy, alcoxy en  $C_1-C_6$ , halogéno ou un ester phosphorimidate ( $-P(O)(O-aryl)NH-aryle$ , où le groupe aryle est un groupe aryle en  $C_6-C_{10}$ ).

20 b) la formation du groupement

$CR_2CR_3CR_4=CR_5R_2=CR_3R_5C(=X_1)NHR_1$  par une réaction de type Wittig, et éventuellement, par la suite, la transformation d'un composé de formule (I) en un autre composé de formule (I) par des méthodes bien connues de l'homme de métier.

25 Le procédé (a) est normalement réalisé à une température non extrême, par exemple entre -25 et 150°C, dans un solvant aprotique anhydre, comme l'éther, le dichlorométhane, le toluène ou le benzène. Les conditions précises dépendront de la nature du groupe  $Z_1$ , par exemple, lorsque  $Z_1$  est un groupe alcoxy, la réaction est avantageusement réalisée à une température élevée, à savoir de 50 à 125°C, et avantageusement au reflux, de préférence en présence d'un composé trialkylaluminium, tel que triméthylaluminium, qui forme un complexe avec l'amine  $H_2NR_1$ . Lorsque  $Z_1$  est un halogène ou un phosphorimidate, la réaction est avantageusement réalisée à une température de -20°C à 30°C, et de préférence en présence d'une amine tertiaire, comme la 30 triéthylamine ou la pyridine.

35 Si le dérivé acide est un halogénure d'acide, par exemple le chlorure d'acide, il peut alors être formé à partir de l'acide correspondant par réaction avec un réactif convenable, comme le chlorure d'oxalyle ou le chlorure de thionyle. Lorsque  $Z_1$  est un groupe phosphorimidate, il est alors avantageusement formé à partir de  $(PhO)P(O)NHPhCl$ , dans lequel  $Ph$  est un groupe phényle. L'acide, ou la fonction acide dans le composé  $Q(CH_2)_a(O)_bQ_1CR_2=CR_3CR_4=CR_5COZ_1$ , peut être préparé par hydrolyse de l'ester correspondant.

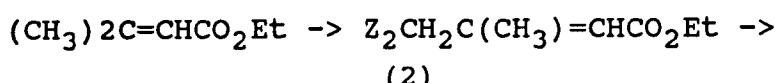
40 Les esters peuvent être préparés par un certain nombre d'autres voies, par exemple

(i) Une réaction classique de Wittig ou de Wadsworth-Emmons, avec, par exemple, un aldéhyde et un triphénylphosphorane d'éthoxycarbonyl-méthylène, ou un anion de triéthylphosphono-crotonate ou de 3-méthyl-triéthylphosphono-crotonate. Cette dernière réaction peut conduire à un mélange d'isomères, par exemple un mélange de diénoates substitués (Z) et (E); un tel mélange peut être mis à réagir comme ci-dessus, et le mélange résultant d'amides séparé par chromatographie ou par d'autres techniques convenables. Le réactif de type Wittig peut être produit, par exemple, par la voie suivante, ou une variante de celle-ci

45

(1)

(3)



50 Wittig/Wadsworth-Emmons reagent

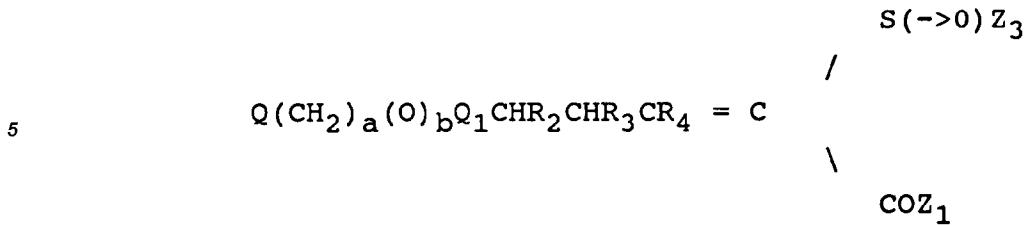
dans laquelle  $Z_2 = (aryl)_3P$ ,  $(aryl)_2P(O)$  ou  $(alcoxy\text{ en }C_1-C_4)_2P(O)$ , où le groupe aryle est de préférence un groupe phényle et le groupe alcoxy est de préférence un groupe éthoxy.

55 (1) N-bromosuccinimide

(2) par exemple  $(EtO)_3P$  ou  $(Ph)_3P$

(3) Cette réaction est normalement réalisée en présence d'une base, comme le lithium-diisopropyl amide, le butyllithium, un alcoxyde de sodium ou l'hydure de sodium.

(ii) Par transposition et élimination de  $HS(-O)Z^3$  d'un composé de formule:



10 dans laquelle Q, Q<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> et R<sub>4</sub> sont tels que définis ci-dessus, Z<sub>3</sub> est n'importe quel groupe convenable, par exemple phényle, phényle substitué tel que 4-chlorophényle, ou alkyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, par exemple méthyle, Z<sub>1</sub> est tel que défini ci-dessus et préférablement un groupe alkoxy en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, par exemple méthoxy ou éthoxy.

15 Le composé ci-dessus peut être obtenu par réaction d'un composé Q(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>(O)<sub>b</sub>Q<sub>1</sub>CHR<sub>2</sub>CHR<sub>3</sub>CR<sub>4</sub>O avec un composé Z<sub>3</sub>S(O)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Z<sub>1</sub>.

(iii) Par élimination de HOZ<sub>5</sub> d'un composé Q(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>(O)<sub>b</sub>Q<sub>1</sub>CHR<sub>2</sub>CR<sub>3</sub>(OZ<sub>5</sub>)CR<sub>4</sub>=CR<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>Z<sub>1</sub>, dans lequel Q, a, b, Q<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et Z<sub>1</sub> sont tels que définis ci-dessus, et Z<sub>5</sub> représente un hydrogène ou un groupe acyle en C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> tel que le groupe acétyle. La réaction est réalisée de préférence dans un solvant aromatique, 20 avantageusement en présence d'un catalyseur au molybdène et d'une base, comme le bistriméthylsilylcétamide.

25 On peut obtenir le composé ci-dessus en faisant réagir un aldéhyde convenable avec un composé sulfényle convenable, puis en effectuant une acylation.

(iv) Par réaction d'un composé de formule Q(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>(O)<sub>b</sub>Q<sub>1</sub>CR<sub>2</sub>=CR<sub>3</sub>C(=O)R<sub>4</sub> avec un composé de formule Me<sub>3</sub>SiCHR<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>Z<sub>1</sub>, formules dans lesquelles Q, a, b, R<sub>2</sub> à R<sub>5</sub>, Q<sub>1</sub> et Z<sub>1</sub> sont tels que définis ci-dessus.

30 On peut mettre en oeuvre ce procédé dans un solvant anhydre, par exemple du tétrahydrofurane en l'absence d'oxygène, en présence d'une base, par exemple le lithiumcyclohexylisopropylamide.

(v) Par réaction d'un composé de formule Q(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>(O)<sub>b</sub>Q<sub>1</sub>CR<sub>2</sub>=CR<sub>3</sub>C(OZ<sub>6</sub>)=CR<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>Z<sub>1</sub>, avec un composé de formule R<sup>4</sup>M<sub>1</sub>, formules dans lesquelles Q, a, b, Q<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et Z<sub>1</sub> sont tels que définis ci-dessus, Z<sub>6</sub> est un groupe convenable, tel que dialkylphosphate ou trifluorométhanesulfonate, et M<sub>1</sub> est un métal tel que le cuivre (I) ou le cuivre (I) associé au lithium ou au magnésium.

35 Ce procédé peut être mis en oeuvre à une température faible dans un solvant éthétré anhydre, comme l'éther diéthyle, le sulfure de diméthyle ou le tétrahydrofurane, en l'absence d'oxygène.

(vi) Par réaction d'un composé de formule Q(CH<sub>2</sub>)<sub>a</sub>(O)<sub>b</sub>CR<sub>2</sub>=CR<sub>3</sub>M<sub>2</sub> avec un composé de formule YCR<sub>4</sub>=CR<sub>5</sub>CO<sub>2</sub>Z<sub>4</sub>, formules dans lesquelles Q, a, b, Q<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et Z<sub>1</sub> sont tels que définis ci-dessus, 40 Y est un atome d'halogène ou d'étain, et M<sub>2</sub> est un groupe silyle ou métallique, tel que triméthylsilyle ou un groupe contenant du zirconium, de l'étain, de l'aluminium ou du zinc, par exemple un groupe chlorure de bis(cyclopentadiényle) zirconium. Ce procédé est normalement réalisé à une température non extrême, à savoir comprise entre 0 et 100°C, et avantageusement à la température ambiante, dans un solvant éthétré non aqueux, tel que le tétrahydrofurane, en présence d'un catalyseur au palladium (0) (tel que le bis(triphénylphosphine)-palladium) et dans une atmosphère inerte d'azote ou d'argon.

45 (vii) Par élimination de Z<sub>3</sub>S(->O)H d'un composé de formule  

$$Q(CH_2)_a(O)_bQ_1CR_2=CR_3CHR_4CR_5COZ_1S(->O)Z_3$$
dans laquelle Q, a, b, Q<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, Z<sub>3</sub> et Z<sub>1</sub> sont tels que définis ci-dessus.

Le composé ci-dessus peut être obtenu par réaction d'un composé QQ<sub>1</sub>CHR<sub>2</sub>CR<sub>3</sub>=CHR<sub>4</sub> avec 50 Z<sub>3</sub>S(O)CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>Z<sub>1</sub>.

On peut mettre en oeuvre le procédé (b) en ayant un groupe aldéhyde ou cétone fixé ou bien à l'extrémité amide/thioamide, ou bien sur le fragment QQ<sub>1</sub> de formule (I), puis en faisant réagir ce composé avec l'ylide phosphoreux approprié.

55 Autrement dit  

$$Q(CH_2)_a(O)_bQ_1(CR_2=CR_3)COR_4 + Z_2CHR_5.C(=X)NHR_1 \text{ ou}$$

$$Q(CH_2)_a(O)_bQ_1COR_2 + Z_2CHR_3.CR_4=CR_5.C(=X)NHR_1 \text{ ou}$$

$$Q(CH_2)_a(O)_bQ_1(CR_2=CR_3)CHR_5Z_2 + R_5CO.C(=X)NH.R_1$$
où Q, a, b, Q<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, R<sub>1</sub>, X et Z<sub>2</sub> sont tels que définis ci-dessus.

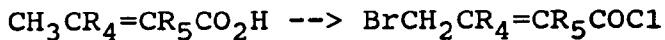
Le procédé (b) est mis en oeuvre dans un solvant inerte anhydre, par exemple un éther tel que le tétrahydrofurane, ou un alcool tel que le méthanol, éventuellement en présence d'une base, et de préférence en l'absence d'oxygène, par exemple sous une atmosphère d'azote, à une température faible (-60°C à 20°C). L'ylide phosphoreux peut être obtenu à partir de son précurseur, comme on l'a décrit ci-dessus, par réaction avec une base telle que le lithium-diisopropylamide, le butyllithium, un alcoxyde de sodium, l'hydrure de sodium, le car-

bonate de potassium ou de sodium. Les composés de formule (I), dans laquelle X représente un atome de soufre, sont de préférence préparés par le procédé (b) lorsque  $Z_2$  représente un groupe (alcoxy en  $C_1-C_4$ ) $_2P=O$ .

On prépare les précurseurs de type  $Z_2CHR_3CR_4-CR_5(C=X_1)NHR$  selon le procédé suivant, ou une variante de celui-ci, lorsque  $X_1$ =oxygène.

5

1)

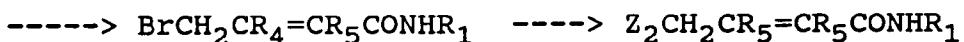


10

2)

3)

4)



15

- 1) N-bromosuccinimide
- 2) chlorure de thionyle
- 20 3)  $NH_2R_1$
- 4)  $(EtO)_3P$ , lorsque  $Z_2 = (OEt)_2P(O)-$

Lorsque  $X_1$  représente un atome de soufre, on prépare des précurseurs de type  $Z_2CHR_5(C=S)NHR_1$  par réaction de l'anion dérivé de  $Z_2CH_2R_5$  avec  $R_1NCS$ .

Lorsque  $X_1$  est un oxygène, on prépare les précurseurs de type  $Z_2CHR_5(C=O)NHR_1$  par réaction de  $Ph_3P$  ou de  $P(OEt)_3$  avec  $CICHR_5(CO)NHR_1$ .

On peut préparer les intermédiaires aldéhydes  $Q(CH_2)_a(O)_bQ_1CR_2=O$  par hydrolyse acide d'un cétal, d'un énoléther ou d'un acétal dans un solvant tel qu'un système acétone-eau, ou par oxydation d'alcools appropriés à l'aide, par exemple, de chlorochromate de pyridinium, de dichromate de pyridinium ou de chlorure d'oxalyle/diméthylsulfoxyde, dans un solvant tel que le dichlorométhane. On peut aussi préparer les aldéhydes par réduction des nitriles appropriés avec un réactif tel que l'hydrure de diisobutylaluminium dans l'hexane. Les intermédiaires de la présente invention forment un autre aspect de la présente invention et peuvent être préparés, le cas échéant, par des procédés standards autres que ceux décrits.

Les composés de formule (I) peuvent être utilisés pour lutter contre les nuisibles tels que les arthropodes, par exemple les insectes et les acariens nuisibles, et les helminthes, à savoir les nématodes. Ainsi, la présente invention fournit un procédé de lutte contre les arthropodes et/ou les helminthes, qui comprend l'administration à l'arthropode et/ou à l'helminthe, ou dans leur environnement, d'une quantité efficace contre les arthropodes d'un composé de formule (I). La présente invention fournit aussi un procédé pour lutter et/ou éradiquer les infestations par les arthropodes et/ou les helminthes d'animaux (notamment de l'homme) et/ou de végétaux (notamment d'arbres) et/ou de produits stockés, qui comprend l'administration à l'animal ou au lieu d'une quantité efficace d'un composé de formule (I). La présente invention fournit, en outre, les composés de formule (I) à utiliser en médecine humaine et vétérinaire, dans le contrôle de la santé publique et en agriculture pour lutter contre les nuisibles de type arthropode et/ou helminthe.

Les composés de formule (I) sont particulièrement intéressants dans la protection des cultures en champ, en fourrage, en plantation, en serre, en verger et en vigne, des arbres ornementaux et des arbres de plantations et de forêts, par exemple des céréales (telles que le maïs, le blé, le riz, le sorgho), du coton, du tabac, des légumes et des salades (comme les haricots, les choux, les cucurbitacés, les laitues, les oignons, les tomates et les poivrons), des cultures en champ (comme la pomme de terre, la betterave à sucre, l'arachide, le soja, la luzerne), des cannes à sucre, des prairies et du fourrage (comme le maïs, le sorgho, la luzerne), des plantations (telles que le thé, le café, le cacao, la banane, la palme à huile, la noix de coco, le caoutchouc, les épices), des vergers et des plantations d'arbres (comme les fruits à noyau et les fruits à pépins, les agrumes, les kiwis, les avocats, les mangues, les olives et les noix), les vignes, les plantes ornementales, les fleurs et les buissons sous serre et dans les jardins et les parcs, les arbres forestiers (à feuilles caduques ou à feuilles persistantes) dans les forêts, les plantations et les pépinières.

Ils sont aussi intéressants dans la protection du bois (sur pied, tombé, transformé, stocké ou de construction) contre l'attaque des tenthredes (par exemple Urocerus) ou des coléoptères (par exemple les scolytidés, les platypodes, les lycètes, les bostrychidés, les cérambycidés, les anobiidés).

Ils présentent des applications dans la protection des produits stockés, comme les grains, les fruits, les noix, les épices et le tabac, qu'ils soient entiers, broyés ou mélangés dans des produits, contre l'attaque des mites, des coléoptères et des acariens. Sont aussi protégés les produits animaux stockés comme les peaux, les pelages, la laine et les plumes, sous forme naturelle ou transformée (par exemple de tapis ou de textiles) de l'attaque des mites et des coléoptères; de même que la viande stockée et le poisson stocké contre l'attaque des coléoptères, des acariens et des mouches.

5 Les composés de formule générale (I) sont particulièrement intéressants dans la lutte contre les arthropodes ou les helminthes, qui sont dangereux pour l'homme et les animaux domestiques, ou répandent ou jouent le rôle de vecteurs de maladies chez l'homme et les animaux domestiques, par exemple ceux que l'on a cités 10 ci-dessus, et plus particulièrement dans la lutte contre les tiques, les acariens, les poux, les puces, les moucherons et les mouches qui piquent, les mouches qui gênent et les mouches à myiase.

15 Les composés de formule (I) peuvent être utilisés pour ces besoins par application des composés eux-mêmes, ou sous une forme diluée, d'une façon connue, par exemple par trempage, vaporisation, brouillard, laque, mousse, poussière, poudre, suspension aqueuse, pâte, gel, crème, shampooing, graisse, solide combustible, tampon de vaporisation, serpentin combustible, appât, complément alimentaire, poudre mouillable, granulé, aérosol, concentré émulsionnable, suspensions huileuses, solutions huileuses, bombe pressurisée, article imprégné, formulation à verser ou d'autres formulations standards bien connues de l'homme de métier. Les concentrés pour trempage ne sont pas appliqués seuls, mais dilués avec de l'eau, et les animaux 20 sont immersés dans un bain de trempage contenant le produit de trempage. Les vaporisations peuvent être appliquées à la main, ou au moyen d'un chemin ou d'un arc de projection. L'animal, le sol, la plante ou la surface à traiter peut être saturé de la vaporisation grâce à une application à volume élevé, ou enduit superficiellement 25 par la vaporisation au moyen d'une application légère ou de volume ultra-faible. On peut appliquer des suspensions aqueuses de la même manière que des vaporisations ou des trempages. Les poussières doivent être distribuées au moyen d'un applicateur de poudre ou, dans le cas d'animaux, incorporées dans des sacs perforés fixés à des arbres ou des barres de frottement. Des pâtes, des shampoings et des graisses peuvent être appliqués à la main ou distribués sur la surface d'un matériau inerte, comme celui contre lequel les animaux se frottent, et qui transfère le produit sur leur peau. Les formulations à verser sont distribuées en unités de liquide de faible volume sur le dos des animaux, de manière à ce que la totalité ou la plupart du liquide soit retenue sur les animaux.

30 Les composés de formule (I) peuvent être préparés en formulations prêtes à l'emploi sur les animaux, les plantes ou sur la surface, ou sous forme de formulations nécessitant une dilution avant l'application, mais les deux types de formulations comprennent un composé de formule (I) en mélange intime avec un ou plusieurs véhicules ou diluants. Les véhicules peuvent être liquides, solides ou gazeux, ou comprendre des mélanges de telles substances, et le composé de formule (I) peut être présent en une concentration de 0,025 à 99% en 35 poids/vol., suivant que la formulation nécessite ou non une dilution plus poussée.

Les poussières, les poudres et les granulés, et d'autres formulations solides, comprennent le composé de formule (I) en mélange intime avec un véhicule solide inerte, pulvérulent, par exemple des argiles convenables, du kaolin, de la bentonite, de l'attapulgite, du noir de carbone adsorbant, du talc, du mica, de la craie, du gypse, du phosphate tricalcique, du liège pulvérulent, du silicate de magnésium, des véhicules végétaux, de l'amidon 40 et de la diatomite. On prépare en général de telles formulations solides par imprégnation des diluants solides par des solutions du composé de formule (I) dans des solvants volatils, évaporation des solvants et, le cas échéant, broyage des produits pour obtenir des poudres et, le cas échéant, granulation, compactage ou encapsulation des produits.

45 Les vaporisations d'un composé de formule (I) peuvent comprendre une solution dans un solvant organique (par exemple ceux énumérés ci-dessus) ou une émulsion dans de l'eau (lavage par trempage ou vaporisation), préparée sur le champ à partir d'un concentré émulsionnable (connu autrement sous le nom d'huile miscible à l'eau), que l'on peut utiliser pour le trempage. Le concentré comprend de préférence un mélange de l'ingrédient actif, avec ou sans solvant organique, et d'un ou de plusieurs émulsifiants. Des solvants peuvent être présents en quantités très variables, mais de préférence en une quantité de 0 à 90% en poids/volume de la 50 composition, et peuvent être choisis parmi le kérosène, les cétones, les alcools, le xylène, le naphta aromatique, et d'autres solvants connus dans la technique de la formulation. La concentration des émulsifiants peut avoir une valeur très variable, mais est de préférence dans la plage de 5 à 25% en poids/volume, et les émulsifiants sont avantageusement des agents tensioactifs non ioniques, notamment des esters polyalcoxyrés d'alkylphénols et des dérivés polyéthoxylés d'anhydride d'hexitol et des agents tensioactifs anioniques, en particulier le laurylsulfate de Na, les éthersulfates d'alcools gras, les sels de Na et de Ca d'alkylarylsulfonates et 55 d'alkylsulfosuccinates. Les émulsifiants cationiques englobent le chlorure de benzalconium et les éthylsulfates d'ammonium quaternaire.

Les émulsifiants amphotères englobent l'imidazoline oléique carboxyméthylée et les alkyldiméthylbétaï-

nes.

Les mèches de vaporisation comprennent normalement un mélange de coton et de cellulose comprimé pour donner une plaque dont les dimensions sont d'environ 35 x 22 x 3 mm, traitée avec jusqu'à 0,3 ml de concentré comprenant l'ingrédient actif dans un solvant organique et éventuellement un antioxydant, un colorant et un parfum. On vaporise l'insecticide en utilisant une source de chaleur, comme un dispositif de chauffage du tampon fonctionnant à l'électricité.

Les solides combustibles comprennent normalement de la poudre de bois et un liant mélangés avec l'ingrédient actif et mis sous forme de bandes moulées (habituellement en serpentins). Un colorant et un fongicide peuvent aussi être ajoutés. Les poudres mouillables comprennent un véhicule solide inerte, un ou plusieurs agents tensioactifs, et éventuellement des stabilisants et/ou des anti-oxydants.

Les concentrés émulsionnables comprennent des agents émulsifiants et souvent un solvant organique, comme le kérósène, les cétones, les alcools, les xylènes, les naphtes aromatiques et d'autres solvants connus dans la technique.

Les poudres mouillables et les concentrés émulsionnables contiennent normalement de 5 à 95% en poids de l'ingrédient actif et sont dilués, par exemple avec de l'eau, avant l'emploi.

Les laques comprennent une solution de l'ingrédient actif dans un solvant organique, avec une résine et éventuellement un plastifiant.

On peut préparer des produits de lavage par trempage, non seulement à partir de concentrés émulsionnables, mais aussi à partir de poudres mouillables, de produits de trempage à base de savon et de suspensions aqueuses comprenant un composé de formule (I) en mélange intime avec un agent dispersant et un ou plusieurs agents tensioactifs.

Les suspensions aqueuses d'un composé de formule (I) peuvent comprendre une suspension dans l'eau ainsi que des agents de mise en suspension, des stabilisants ou autres. Les suspensions ou les solutions peuvent être appliquées telles quelles ou sous une forme diluée de façon connue.

On peut préparer des graisses (ou pommades) à partir d'huiles végétales, d'esters synthétiques d'acides gras ou de lanoline, avec une base inerte comme la paraffine molle. Un composé de formule (I) est de préférence distribué uniformément dans le mélange, en solution ou en suspension. Les graisses peuvent aussi être faites à partir de concentrés émulsionnables par dilution avec une base pour pommade.

Les pâtes et les shampoings sont aussi des préparations semi-solides dans lesquelles un composé de formule (I) peut être présent en dispersion uniforme dans une base convenable comme de la paraffine molle ou liquide, ou préparé sur une base non grasse avec de la glycérine, un mucilage ou un savon convenable. Comme les graisses, les shampoings et les pâtes sont normalement appliqués sans autre dilution, ils doivent contenir le pourcentage approprié du composé de formule (I) requis pour le traitement.

On peut préparer des vaporisations en aérosol sous forme d'une simple solution de l'ingrédient actif dans le propulseur aérosol et le co-solvant, comme des alcanes halogénés et les solvants mentionnés ci-dessus, respectivement.

On peut fabriquer les formulations à verser en solution ou en suspension d'un composé de formule (I) dans un milieu liquide. Un hôte aviaire ou mammifère peut aussi être protégé contre l'infestation d'ectoparasites acariens grâce au port d'un article en plastique moulé de forme convenable, imprégné d'un composé de formule (I). Comme articles de ce type, on peut citer les colliers imprégnés, les étiquettes, les bandes, les feuilles et les rubans fixés de façon adéquate aux parties du corps appropriées. Avantageusement, la matière plastique est un poly(chlorure de vinyle) (PVC).

La concentration du composé de formule (I) à appliquer sur un animal, dans des locaux ou sur des zones a l'extérieur variera suivant le composé choisi, l'intervalle entre les traitements, la nature de la formulation et l'infestation probable, mais, en général, il faut que 0,001 à 20,0% en poids/vol et de préférence 0,01 à 10%, du composé soit présent dans la formulation appliquée. La quantité de composé déposée sur un animal variera suivant la méthode d'application, la taille de l'animal, la concentration du composé dans la formulation appliquée, le facteur de dilution de la formulation et la nature de la formulation, mais se situe en général dans la gamme de 0,0001% à 0,5% en poids/poids, sauf pour les formulations non diluées, comme les formulations à verser, qui sont en général déposées à une concentration située dans la gamme de 0,1 à 20,0%, et de préférence de 0,1 à 10%. La quantité de composé à appliquer à des produits stockés se situe en général dans la gamme de 0,1 à 20 ppm. On peut appliquer des vaporisations de l'espace pour obtenir une concentration moyenne initiale de 0,001 à 1 mg de composé de formule (I) par mètre cube d'espace traité.

Les composés de formule (I) sont aussi utiles dans la protection et le traitement des espèces végétales, auquel cas on applique une quantité efficace insecticide, acaricide ou nématocide de l'ingrédient actif. Le taux d'application variera suivant le composé choisi, la nature de la formulation, le mode d'application, l'espèce végétale, la densité de plantation et l'infestation probable, et selon d'autres facteurs de ce genre, mais, en général, un taux d'utilisation convenable pour les récoltes agricoles se situe dans la gamme de 0,001 à 3 kg/ha, et de

préférence de 0,01 à 1 kg/ha. Les formulations typiques à usage agricole contiennent entre 0,0001% et 50% d'un composé de formule (I) et, avantageusement, entre 0,1 et 15% en poids d'un composé de formule (I).

Les poussières, les graisses, les pâtes et les formulations en aérosol sont habituellement appliquées d'une façon aléatoire, comme décrit ci-dessus, et on peut employer des concentrations de 0,001 à 20% en poids/vol. d'un composé de formule (I) dans la formulation appliquée.

On a constaté que les composés de formule (I) avaient une activité contre la mouche domestique (Musca domestica). De plus, certains composés de formule (I) ont une activité contre d'autres nuisibles arthropodes, notamment Myzus persicae, Tetranychus urticae, Plutella xylostella, Culex spp.,

Tribolium castaneum, Sitophilus granarius, Periplaneta americana et Blatella germanica. Les composés de formule (I) sont ainsi utiles pour lutter contre les arthropodes, par exemple les insectes et les acariens, dans n'importe quel environnement dans lequel ils sont nuisibles, par exemple en agriculture, en élevage, dans le contrôle de la santé publique et dans les situations domestiques.

Parmi les membres des insectes nuisibles, on peut citer l'ordre des coléoptères (par exemple Anobium, Ceutorhynchus, Rhynchophorus, Cosmopolites, Lissorhoptrus, Meligethes, Hypothenemus, Hylesinus, Acalymma, Lema, Psylliodes, Leptinotarsa, Gonocephalum, Agriotes, Dermolepida, Heteronychus, Phaedon, Tribolium, Sitophilus, Diabrotica, Anthonomus ou Anthrenus spp.), l'ordre des lépidoptères (par exemple Ephestia, Mamestra, Earias, Pectinophora, Ostrinia, Trichoplusia, Pieris, Laphyrgma, Agrotis, Amathes, Wiseana, TryDorysa, Diatraea, Sporganotthis, Cydia, Archips, Plutella, Chilo, Heliothis, Spodoptera ou Tineola spp.), l'ordre des diptères (par exemple Musca, Aedes, Anopheles, Culex, Glossina, Simulium, Stomoxys, Haematobia, Tabanus, Hydrotaea, Lucilia, Chrysomia, Callitroga, Dermatobia, Gasterophilus, Hypoderma, Hylemyia, Atherigona, Chlorops, Phytomyza, Ceratitis, Liriomyza et Melophphaeus spp.), l'ordre des ptéryptères (Malophaga, par exemple Damalina spp. et Anoplura, par exemple Linognathus et Haematopinus spp.), l'ordre des hémiptères (par exemple Aphis, Bemisia, Phorodon, Aeneolamia, Empoasca, Parkinsiella, Pyrilla, Aonidiella, Coccus, Pseudococcus, Helopeltis, Lygus, Dysdercus, Oxycarenus, Nezara, Aleurodes, Triatoma, Psylla, Mysus, Megoura, Phylloxera, Adelyes, Niloparvata, Nephrotetix ou Cimex spp.), l'ordre des orthoptères (par exemple Locusta, Gryllus, Schistocerca ou Acheta spp.), l'ordre des dictyoptères (par exemple Blatella, Periplaneta ou Blatta spp.), l'ordre des hyménoptères (par exemple Athalia, Cephus, Atta, Solenopsis ou Monomorium spp.), l'ordre des isoptères (par exemple Odontotermes et Reticulitermes spp.), l'ordre des siphonaptères (par exemple Ctenocephalides ou Pulex spp.), l'ordre des thysanourés (par exemple Lepisma spp.), l'ordre des dermaptères (par exemple Forficula spp.), l'ordre des psocoptères (par exemple Peripsocus spp.) et l'ordre des thysanoptères (par exemple Thrips tabaci).

Les acariens nuisibles englobent les tiques, par exemple les membres des genres Boophilus, Ornithodoros, Rhipicephalus, Ixodes, Haemaphysalis, Dermacentor et Anocentor, et les acariens et les gales tels que Acarus, Tetranychus, Psaroptes, Notaednes, Sarcaptes, Psorergates, Chorioptes, Eutrombicula, Demodex, Panonychus, Bryobia, Eriophyes, Blaniulus, Polyphagothoracicus, Scutacarella et Oniscus spp.

Les nématodes qui attaquent les plantes et les arbres importants en agriculture, en sylviculture, en horticulture, ou bien directement, ou bien en répandant les maladies bactériennes, virales, mycoplasmiques ou fongiques des plantes, englobent les nématodes des noeuds des racines, tels que Meloidogyne spp. (par exemple M. incanita); les nématodes des kystes, tels que Globodera spp. (par exemple G. rostochiensis); Heterodera spp. (par exemple hydrogen. avenae); Rhadopholus spp. (par exemple R. similis); les nématodes des lésions, tels que Pratylenchus spp. (par exemple P. pratensis); Belonolaimus spp. (par exemple B. gracilis); Tylenchulus spp. (par exemple T. semipenetrans); Rotylenchulus spp. (par exemple R. reniformis); Rotylenchulus spp. (par exemple R. robustus); Helicotylenchus spp. (par exemple hydrogen. multicinctus); Kemicycliophora spp. (par exemple hydrogen. praelitis); Criconemoides spp. (par exemple C. similis); Trichodorus spp. (par exemple T. primitivus); les nématodes à dague, tels que Xiphinema spp. (par exemple X. diversicaudatum), Longidorus spp. (par exemple L. elongatus); Hoplolaimus spp. (par exemple hydrogen. coronatus); Aphelenchoides spp. (par exemple Aritzema-bosi, A. besseyi); les anguillules des tiges et des bulbes, tels que Ditylenchus spp. (par exemple D. dipsaci).

Les composés de l'invention peuvent être associés à un ou plusieurs autres ingrédients actifs en tant que pesticides (par exemple pyréthroïdes, carbamates et organophosphates) et/ou avec des agents attirants, repoussants, bactéricides, fongicides, nématocides, antihelminiques et analogues. En outre, on a constaté que l'activité des composés de l'invention peut être améliorée si l'on ajoute un agent synergique ou agent un potentialisateur, par exemple un composé de la classe des agents synergiques inhibiteurs d'oxydase, comme le butylate de pipéronyle, ou le 2-propynylphénylphosphonate de propyle; un second composé de l'invention; ou un composé pesticide de la famille des pyréthroïdes. Lorsqu'un agent synergique inhibiteur d'oxydase est présent dans une formule de l'invention, le rapport de l'agent synergique au composé de formule (I) se situe dans la gamme de 25:1-1:25, par exemple d'environ 10:1.

Comme stabilisants servant à empêcher une décomposition chimique éventuelle des composés de l'in-

vention, on peut citer, par exemple, les antioxydants (comme les tocophérols, le butylhydroxy anisole et le butylhydroxytoluène) et les piégeurs (comme l'épichlorhydrine) et les bases organiques ou minérales, par exemple les trialkylamines, comme la triéthylamine, qui peut jouer le rôle de stabilisant basique et de piégeur.

5 Applications industrielles

Les composés de la présente invention présentent des propriétés pesticides accrues et/ou une stabilité à la lumière et/ou une toxicité réduite pour les mammifères.

Les exemples suivants illustrent, sans la limiter, les aspects préférés de l'invention.

10

Formulations

1. Concentré émulsionnable

15	Composé de formule (I)	10,00
	Ethoxylat d'alkylphénol*	7,50
	Alkylarylsulfonate*	2,50
20	Solvant aromatique en C <sub>8</sub> -C <sub>13</sub>	80,00
		<u>100,00</u>

2. Concentré émulsionnable

25	Composé de formule (I)	10,00
	Ethoxylat d'alkylphénol*	2,50

30

35

40

45

50

55

	Alkylarylsulfonate*	2,50
	Solvant cétonique	64,00
5	Solvant aromatique en C <sub>8</sub> -C <sub>13</sub>	18,00
	Antioxydant	<u>3,00</u>
		<u>100,00</u>
10	<b>3. <u>Poudre mouillable</u></b>	
	Composé de formule (I)	5,00
	Solvant aromatique en C <sub>8</sub> -C <sub>13</sub>	7,00
	Solvant aromatique en C <sub>18</sub>	28,00
15	Argile à porcelaine	10,00
	Alkylarylsulfonate*	1,00
	Acide naphtalènesulfonique*	3,00
20	Diatomite	<u>46,00</u>
		<u>100,00</u>
25	<b>4. <u>Poussière</u></b>	
	Composé de formule (I)	0,50
	Talc	<u>99,50</u>
		<u>100,00</u>
30	<b>5. <u>Appât</u></b>	
	Composé de formule (I)	0,5
	Sucre	79,5
	Cire de paraffine	<u>20,00</u>
		<u>100,00</u>
35	<b>6. <u>Concentré d'émulsion</u></b>	
	Composé de formule (I)	5,00
	Solvant aromatique en C <sub>8</sub> -C <sub>13</sub>	32,00
	Alcool cétylique	3,00
40	Monooléate de polyoxyéthylèneglycérol*	0,75
	Esters de sorbitanne polyéthoxylés*	0,25
	Solution de silicone	0,1
	Eau	<u>58,9</u>
45		<u>100,00</u>
50	<b>7. <u>Concentré de suspension</u></b>	
	Composé de formule (I)	10,00
	Ethoxylat d'alkylaryle*	3,00
	Solution de silicone	0,1
	Alcanediol	5,0
	Silice fumée	0,50

	Gomme xanthane	0,20
5	Eau	80,0
	Agent tampon	<u>1,2</u>
		<u>100,00</u>
8.	<u>Microémulsion</u>	
10	Composé de formule (I)	10,00
	Monooléate de polyoxyéthylèneglycérol*	10 ,00
	Alcanediol	4,00
15	Eau	<u>76,00</u>
		<u>100,00</u>
9.	<u>Granulés dispersables dans l'eau</u>	
20	Composé de formule (I)	70,00
	Polyvinylpyrrolidine	2,50
	Ethoxylat d'alkylaryle	1,25
	Alkylaryl sulfonate	1,25
25	Argile à porcelaine	<u>25,00</u>
		<u>100,00</u>
10.	<u>Granulés</u>	
30	Composé de formule (I)	2,00
	Ethoxylat d'alkylaryle*	5,00
	Alkylaryl sulfonate*	3,00
	Solvant aromatique en C <sub>8</sub> -C <sub>13</sub>	20,00
	Granulés de kieselguhr	<u>70,00</u>
35		<u>100,00</u>
11.	<u>Aérosol ( bombe pressurisée)</u>	
40	Composé de formule (I)	0,3
	Butylate de pipéronyle	1,5
	Solvant hydrocarboné saturé en C <sub>8</sub> -C <sub>13</sub>	58,2
	Butane	<u>40,0</u>
		<u>100,00</u>
45	<u>Aérosol ( bombe pressurisée)</u>	
	Composé de formule (I)	0,3
	Solvant hydrocarboné saturé en C <sub>8</sub> -C <sub>13</sub>	10,0
	Monooléate de sorbitanne*	1,0
50	Eau	40,0
	Butane	<u>48,7</u>
		<u>100,00</u>

13. Aérosol (bombe pressurisée)

5	Composé de formule (I)	1,00
	CO <sub>2</sub>	3,00
	Monooléate de glycérol polyéthoxylé*	1,40
10	Propanone	38,00
	Eau	<u>56,60</u>
		<u>100,00</u>

14. Laque

15	Composé de formule (I)	2,50
	Résine	5,00
	Antioxydant	0,50
20	White spirit à forte teneur en aromatiques	<u>92,0</u>
		<u>100,00</u>

15. Vaporisation (prête à l'emploi)

25	Composé de formule (I)	0,10
	Antioxydant	0,10
	Kérosène inodore	<u>99,8</u>
		<u>100,00</u>

16. Vaporisateur potentialisé (prêt à l'emploi)

30	Composé de formule (I)	0,10
	Butylate de pipéronyle	0,50
	Antioxydant	0,10
35	Kérosène inodore	<u>99,30</u>
		<u>100,00</u>

17. Microencapsulé

40	Composé de formule (I)	10,0
	Solvant aromatique en C <sub>8</sub> -C <sub>13</sub>	10,0
	Di-isocyanate aromatique	4,5
	Ethoxylat d'alkylphénol*	6,0
45	Alkyldiamine*	1,0
	Diéthylènetriamine	1,0
	Acide chlorhydrique concentré	2,2
	Gomme xanthane	0,2
50	Silice fumée	0,5
	Eau	<u>64,6</u>
		<u>100,00</u>

- \* Tensioactif
- # réagit pour former les parois de polyurée de la microcapsule

5

L'antioxydant peut être n'importe lequel des composés suivants, individuellement ou en combinaison: Hydroxytoluène butylé  
Hydroxyanisole butylé  
10 Vitamine C (acide ascorbique)

Les exemples suivants illustrent, sans la limiter, les aspects préférés de l'invention.

## PARTIE EXPERIMENTALE

### 15 Méthodes et procédures de synthèse générales

Divers composés sont synthétisés et caractérisés selon les procédures expérimentales suivantes.

On obtient des spectres de RMN de  $^1\text{H}$  sur un spectromètre Bruker AM-250 dans des solutions de deuté-rochloroforme avec du tétraméthylsilane comme étalon interne, exprimés en ppm à partir de TMS, nombre de 20 protons, nombre de pics, constante de couplage J en Hz.

On peut aussi avantageusement surveiller le déroulement des réactions sur des tôles d'aluminium (40 x 80 mm) préenduites de couches de 0,25 mm de gel de silice, avec un indicateur fluorescent, développées dans un solvant ou un mélange de solvants approprié. La température est exprimée en degrés Celsius tout au long du texte.

25 L'éther diéthylique, l'hexane, l'éthanol, le méthanol, la triéthylamine, la pyridine, le sulfate de magnésium et l'hydroxyde de sodium s'obtiennent auprès de BDH. Le dichlorométhane s'obtient auprès de Romil Chemicals et le diméthylformamide auprès de Rathburn Chemicals Ltd. La 3-amino-2-chloropyridine, la 3-aminopyridine, la 2-aminopyridine, la 4-aminopyridine, la 2-amino-3-méthylpyridine, le 2-aminothiazole, le 3-amino-5-méthyoaxazole, le 2-amino-1,3,4-thiadiazole, la 4-aminopyrimidine, le 3-aminopyrazole, la 1-aminopipéridine, 30 la 1-amino-2,6-diméthylpipéridine, la 4-aminomorpholine, la N-aminoexaméthylèneimine et le chlorhydrate de ( $\pm$ )- $\alpha$ - $\gamma$ -butyrolactone s'obtiennent auprès de Aldrich. Le 2-amino-4-trifluorométhyl-1,3-thiazole et le 2-amino-5-chloro-4-trifluorométhyl-1,3-thiazole sont préparés selon la description de M.C. Wilkes, P.B. Lavrik, J. Greenplate, *J. Agric. Food Chem.*, 39, 1652 (1991). La source des autres produits chimiques est indiquée dans le texte.

35

### Exemple 1

#### (+)-(2E,4E)-N-(2-Chloro-3-pyridyl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diénamide

40 (i) On prépare le 3-(3,4-dibromophényl-2-fluoroprop-2-énoate de (Z)-éthyle d'une manière analogue à l'exemple 24 de EP-A1-0 369 762, à partir du 3,4-dibromobenzaldéhyde (exemple 14 de EP-A1-0 369 762). RMN de  $^1\text{H}$  : 1,2 (3H, t), 4,3 (2H, q), 6,6 (1H, d), 7,4 (3H, m).  
(ii) On prépare le ( $\pm$ )-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diénoate d'éthyle à partir du composé ci-dessus par un procédé analogue à l'exemple 1 de EP-A1 150 369 762 en utilisant du 4-phosphonocrotonate de triéthyle (de Lancaster). RMN de  $^1\text{H}$  : 1,3 (3H, t), 1,6 (1H, m), 2,3 (1H, m), 4,2 (2H, q), 5,8 (1H, d), 5,9 (1H, dd), 6,4 (1H, dd), 7,0 (1H, m), 7,3 (1H, dd), 7,5 (2H, m).  
(iii) On agite et on chauffe à 50°C le ( $\pm$ )-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]-penta-2,4-diénoate d'éthyle (3,5 g) dans de l'éthanol (50 ml). On ajoute une solution d'hydroxyde de sodium (0,8 g) dans de l'eau (5 ml) et on poursuit le chauffage pendant encore trois heures. On élimine le solvant sous vide et on ajoute de l'eau et de l'éther diéthylique. La solution aqueuse est séparée et acidifiée avec de l'acide chlorhydrique dilué. Le précipité est extrait avec de l'éther diéthylique, lavé avec de la saumure et séché sur du sulfate de magnésium. L'élimination du solvant sous vide donne l'acide ( $\pm$ )-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]-penta-2,4-diénoïque (2,5 g). RMN de  $^1\text{H}$  : 1,5 (1H, m), 1,8 (1H, m), 2,3 (1H, m), 5,9 (2H, m), 6,4 (1H, dd), 7,0 (1H, m), 7,3 (1H, dd), 7,5 (2H, m).  
(iv) On met en suspension l'acide ci-dessus (350 mg) dans le dichlorométhane (15 ml) et on agite sous azote à la température ambiante tout en ajoutant du chlorure d'oxalyle (de Aldrich) (156 mg/107  $\mu\text{l}$ ) et du diméthylformamide (1 goutte). On poursuit l'agitation pendant deux heures et on élimine le solvant sous vide. On dissout le solide restant dans le dichloro-méthane (20 ml) et on ajoute de la pyridine (100  $\mu\text{l}$ ) et

de la 3-amino-2-chloropyridine (de Aldrich) (158 mg). Après avoir agité pendant une nuit, on lave successivement la solution organique avec de l'acide chlorhydrique 2N, une solution saturée d'hydrogénocarbonate de sodium, de la saumure, et on la sèche sur du sulfate de magnésium. L'élimination du solvant sous vide donne un solide. La purification par chromatographie (silice, acétate d'éthyle) donne le composé du titre (160 mg). Ccm (silice, acétate d'éthyle) Rf 0,7, F 181°C. RMN (DMSO) de  $^1\text{H}$  : 1,8 (1H, m), 2,1 (1H, m), 2,7 (1H, m), 6,5 (3H, m), 7,3 (2H, m), 7,5 (1H, m), 7,8 (2H, m), 8,4 (2H, m), 9,9 (1H, s).

Exemple 2

10 (+)-(2E,4E)-N-(2-Thiazolyl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diénamide

On prépare le composé du titre à partir de 2-aminothiazole d'une façon analogue à l'exemple 1.

Exemple 3

15 (+)-(2E/Z,4E)-N-Pipéridino-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]-3-méthylpenta-2,4-diénamide,  
(2E:2Z = 9:1)

20 On prépare le composé du titre à partir de 1-aminopipéridine d'une façon analogue à l'exemple 1, mais en utilisant comme base de la triéthylamine à la place de la pyridine.

25

30

35

40

45

50

55

<u>Composé</u>	<u>Nom du composé</u>
<u>n°</u>	
5 1	(±)-(2E,4E)-N-(2-chloro-3-pyridyl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]-penta-2,4-diénamide
10 2	(±)-(2E,4E)-N-(3-pyridyl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]-3-méthylpenta-2,4-diénamide
15 3	(±)-(2E,4E)-N-(2-pyridyl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]-3-méthylpenta-2,4-diénamide
20 4	(±)-(2E/Z,4E)-N-(4-pyridyl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]-3-méthylpenta-2,4-diénamide (2E/2Z = 9/1)
25 5	(±)-(2E,4E)-N-(2-chloro-3-pyridyl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]-3-méthylpenta-2,4-diénamide
30 6	(±)-(2E,4E)-N-(3-méthyl-2-pyridyl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diénamide
35 7	(±)-(2E,4E)-N-(2-thiazolyl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diénamide
40 8	(±)-(2E,4E)-N-(5-méthylisoxazole-3-yl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diénamide
45 9	(±)-(2E,4E)-N-(1,3,4-thiadiazole-2-yl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]-penta-2,4-diénamide
50 10	(±)-(2E,4E)-N-(4-pyrimidyl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diénamide
55 11	(±)-(2E,4E)-N-(3-pyrazolyl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diénamide
12	(±)-(2E,4E)-N-(4-trifluorométhyl-1,3-thiazolyl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diénamide

- 13 (±)-(2E,4E)-N-2-(4-trifluorométhyl-5-chloro-  
1,3-thiazolyl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-  
fluorocyclopropyl]penta-2,4-diénamide
- 5 14 (±)-(2E/Z,4E)-N-pipéridino-5-[c-2-(3,4-di-  
bromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]-3-méthylpenta-  
10 2,4-diénamide (2E/2Z = 9/1)
- 10 15 (±)-(2E,4E)-N-pipéridino-5-[c-2-(3,4-dibro-  
mophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-  
diénamide
- 15 16 (±)-(2E,4E)-N-(2,6-diméthylpipéridino)-5-  
[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclo-  
propyl]penta-2,4-diénamide
- 20 17 (±)-(2E,4E)-N-morpholino-5-[c-2-(3,4-dibro-  
mophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-  
diénamide
- 25 18 (±)-(2E,4E)-N-(perhydroazépine-1-yl)-5-[c-  
2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopro-  
pyl]penta-2,4-diénamide
- 30 19 (±)-(2E,4E)-N-(2-oxotétrahydrofur-3-yl)-5-  
[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclo-  
propyl]penta-2,4-diénamide

35 Composé Réactif Amine EE:EZ Préparé  
n° de Wittig a : b selon  
l 'exemple

				No.
45	1	3-Amino-2-chloropyridine	a	1
	2	3-Aminopyridine	a	1
50	3	2-Aminopyridine	a	1
	4	4-Aminopyridine	9:1	1
55	5	3-Amino-2-chloropyridine	a	1

6	1	2-Amino-3-methylpyridine	a	1
5	7	1 2-Aminothiazole	a	2
10	8	1 3-Amino-5-methylisoxazole	a	2
15	9	1 2-Amino-1,3,4-thiadiazole	a	2
20	10	1 4-Aminopyrimidine	a	2
25	11	1 3-Aminopyrazole	a	2
30	12	1 2-Amino-4-trifluoromethyl- 1,3-thiazole	a	2
35	13	1 2-Amino-5-chloro-4-trifluo- romethyl-1,3-thiazole	a	2
40	14	2 1-Aminopiperidine	9:1	3
45	15	1 1-Aminopiperidine	a	3
50	16	1 1-Amino-2,6-dimethylpipe- ridine	a	3
	17	1 4-Aminomorpholine	a	3
	18	1 N-aminohexamethyleneimine	a	3
	19	1 (+)-a-Amino-c-butyrolac- tone hydrobromide	a	3

## Réactif de Wittig

1 = 4-phosphonocrotonate de triéthyle

2 = 3-méthyl-4-phosphonocrotonate de triéthyle

5	Composé n°	Pt de F °C	Spectre de masse	
			M + 1	
10	1	181	499	
	2	163-6	479	
15	3	155-6	479	
	4	107-8.5	479	
20	5	oil	513	
25	6	96-90	478	
	7	201.5	471	
30	8	190-2	469	
	9	205.3.	472	
35	10	154.1	466	
	11	52.7	454	
40	12	178-80	539	
	13	150.5	573	
45	14	60.5	487	
	15	175-6	473	
50	16	178.9	499	
55	17	179.5	475	

18	165.2	485
5 19	145-9	472

---

10 RESULTATS BIOLOGIQUES

Les exemples suivants illustrent, sans la limiter, l'activité pesticide des composés de formule (I)

15 EXEMPLE A - ESSAIS DE VAPORISATION

On étudie l'activité de composés de l'invention en dissolvant les composés dans de l'acétone (5%) et ensuite en diluant dans un système eau "Synperonic" (94,5%:0,5%) pour obtenir une émulsion aqueuse. On utilise ensuite la solution pour traiter les insectes suivants, pour lesquels on observe l'activité aux taux de vaporisation suivants:

20 Plutella xylostella

Des disques foliaires de choux de Chine, infestés de 8 larves de Plutella au second stade larvaire, sont vaporisés avec la solution contenant le composé. La mortalité est évaluée au bout de 2 jours à 25°C.

25 Les composés suivants sont actifs à 1000 ppm ou moins : 1, 2, 3, 4, 5, 6, 8, 19

Les composés suivants sont actifs à 200 ppm ou moins : 15, 16, 17, 18

25 Spodoptera littoralis

30 On vaporise sur des feuilles non infestées la solution étudiée contenant le composé et on les laisse sécher. On les infeste ensuite avec 10 larves venant d'éclore. La mortalité est évaluée au bout de 3 jours.

Les composés suivants sont actifs à 1000 ppm ou moins : 3, 4, 9, 19

Les composés suivants sont actifs à 200 ppm ou moins : 2, 5, 14, 15, 16, 17, 18

35 Diabrotica undecimpunctata

Sur du papier filtre et de la nourriture, on vaporise la solution étudiée, puis on les infeste avec 8 larves au second stade larvaire. On évalue l'activité au bout de 2 jours.

Les composés suivants sont actifs à 1000 ppm ou moins : 1, 3, 5, 14, 15, 16, 17, 18

40 Tetranychus urticae

Des disques foliaires de haricots verts infestés de stades mélangés d'acariens sont aspergées de la solution contenant le composé. La mortalité est évaluée au bout de 2 jours.

45 Les composés suivants sont actifs à 1000 ppm ou moins : 5, 14, 18

## Myzus persicae

Des disques foliaires de choux de Chine infestés avec 10 adultes Myzus sont vaporisés avec la solution contenant le composé. La mortalité est évaluée au bout de 2 jours.

Les composés suivants sont actifs à 1000 ppm ou moins : 5, 14, 16

## EXEMPLE B - ESSAIS D'APPLICATION EN TOPIOUE

55 Blatella germanica

On applique en topique 0,5 µl d'une solution du composé dans la butanone (avec ou sans butylate de piperonyle) sur des mâles B. germanica. La mortalité est évaluée au bout de 6 jours.

Les composés suivants sont actifs à raison de 10 µg ou moins (+ butoxyde de pipéronyle) : 5, 14, 15, 17

Musca domestica

5 On applique en topique 0,3 µl d'une solution du composé dans la butanone (avec butylate de pipéronyle) sur des femelles M. domestica. La mortalité est évaluée au bout de 2 jours.

Les composés suivants sont actifs à raison de 1,5 µg ou moins : 3, 4, 5, 10, 14, 15, 16, 17, 18

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

Composé n°	Résultats de RMN de $^1\text{H}$
5	
10	1.7 (1H,m), 2.2 (1H,m), 2.7 (1H,m), 6.5 (3H,m), 7.4 (2H,m), 7.5 (1H,dd), 7.8 (2H,m), 8.3 (2H,m), 9.9 (1H,s).
15	1.6 (1H,m), 1.8 (1H,m), 2.3 (1H,m), 2.3 (3H,-s), 5.8 (2H,m), 6.4 (1H,d), 7.0 (1H,dd), 7.3 (2H,m), 7.5 (2H,m), 7.8 (1H,s), 8.3 (2H,m), 8.6 (1H,m).
20	1.5 (1H,m), 1.8 (1H,m), 2.3 (1H,m), 2.4 (3H,s), 5.8 (2H,m), 6.4 (1H,d), 7.0 (2H,m), 7.5 (2H,m), 7.7 (1H,m), 8.3 (2H,m), 9.6 (1H,s).
25	
30	1.5 (1H,m), 1.7 (1H,m), 2.0 and 2.3 (3H,s), 2.2 (1H,m), 5.8 (2H,m), 6.3 (1H,m), 7.0 (1H,m), 7.6 (4H,m), 8.4 (2H,m), 9.9 (1H,s).
35	1.6 (1H,m), 1.8 (1H,m), 2.3 (1H,m), 2.4 (3H,s), 5.9 (2H,m), 6.4 (1H,d), 7.0 (1H,m), 7.2 (1H,m), 7.5 (2H,m), 7.7 (1H,s), 8.1 (1H,m), 8.8 (1H,m).
40	1.5 (1H,m), 1.8 (1H,m), 2.2 (3H,s), 2.3 (1H,m), 5.9 (1H,dd), 6.2 (1H,d), 6.4 (1H,dd), 7.0 (1H,dd), 7.5 (6H,m), 8.4 (1H,m).
45	1.8 (1H,m), 2.2 (1H,m), 2.7 (1H,m), 6.5 (3H,m), 7.3 (2H,m), 7.5 (1H,dd), 7.6 (1H,d), 7.8 (2H,m), 13.0 (1H,s).
50	1.6 (1H,m), 1.8 (1H,m), 2.3 (1H,m), 2.4 (3H,s), 5.9 (1H,dd), 6.1 (1H,d), 6.5 (1H,dd), 6.8 (1H,s), 7.0 (1H,dd), 7.4 (1H,dd), 7.5 (2H,m), 8.9 (1H,s).
55	

9*	1.5 (1H,m), 1.9 (1H,m), 2.4 (1H,m), 6.2 (4H,m), 7.0 (1H,dd), 7.2 (1H,dd), 7.5 (2H,m), 9.0 (1H,s).
5	
10	1.6 (1H,m), 1.8 (1H,m), 2.3 (1H,m), 6.0 (2H,m), 6.5 (1H,dd), 7.0 (1H,dd), 7.5 (3H,m), 8.2 (2H,m), 8.6 (1H,m), 8.9 (1H,s).
10	
11	1.5 (1H,m), 1.8 (1H,m), 2.3 (1H,m), 5.6 (1H,b), 6.0 (2H,m), 6.6 (1H,dd), 7.0 (1H,dd), 7.3 (5H,m), 8.1 (1H,d).
15	
12*	1.5 (1H,m), 1.8 (1H,m), 2.3 (1H,m), 5.8 (1H,dd), 6.2 (1H,d), 6.5 (1H,dd), 7.0 (1H,dd), 7.3 (1H,s), 7.4 (1H,dd), 7.5 (3H,m).
20	
25	1.6 (1H,m), 1.8 (1H,m), 2.4 (1H,m), 6.0 (2H,m), 6.5 (1H,dd), 7.0 (1H,dd), 7.3 (1H,m), 7.5 (2H,m), 9.0 (1H,s).
25	
30	1.5 (3H,m), 2.8 (7H,m), 2.0 and 2.3 (3H,s), 2.5 (3H,m), 5.6-6.5 (3H,m), 7.0 (1H,m), 7.5 (2H,m).
35	
14	1.5 (1H,m), 2.8 (10H,m), 2.3 (3H,m), 5.9 (1H,dd), 6.3 (1H,s), 6.5 (1H,dd), 6.8 (1H,d), 7.0 (1H,m), 7.3 (1H,dd), 7.5 (2H,m).
35	
15	
40	
16	1.0 (6H,m), 2.7 (8H,m), 2.3 (3H,m), 5.8 (1H,m), 6.6 (2H,m), 7.0 (1H,m), 7.3 (1H,m), 7.5 (2H,m).
45	
16	
17*	1.6 (1H,m), 1.9 (1H,m), 2.4 (1H,m), 2.8 (4H,m), 3.6 (4H,m), 5.8 (1H,dd), 6.2 (1H,m), 6.4 (1H,m), 7.0 (2H,m), 7.5 (2H,m), 8.5 (1H,b).
50	
18	1.7 (10H,m), 2.3 (1H,m), 3.0 (4H,m), 5.8
55	

(1H, m), 6.4 (1H, m), 6.8 (1H, d), 7.0 (1H, dd),  
7.3 (1H, dd), 7.5 (2H, m).

5

19 1.7 (5H, m), 1.8 (1H, m), 2.3 (1H, m), 2.9  
(1H, m), 5.8 (2H, m), 6.5 (1H, dd), 7.0 (1H, m),  
7.4 (1H, m), 7.6 (2H, m).

10

\* désigne des spectres de RMN de  $^1\text{H}$  obtenus en solution  
dans le  $\text{d}_6$ -diméthylsulfoxyde.

15

### Revendications

20 1. Un composé de formule (I)



ou l'un de ses sels, dans lequel Q est un système à noyau monocyclique ou un système à noyau bicyclique condensé, éventuellement substitués, dans lequel au moins un noyau est aromatique ou Q est un groupe dihalogénovinyle ou un groupe  $\text{R}_6\text{C}\equiv\text{C}-$ , dans lequel  $\text{R}_6$  est  $\text{C}_{1-4}$ -alkyle, tri- $\text{C}_{1-4}$ -alkylsilyle, halogène ou hydrogène;

25  $\text{Q}_1$  est un noyau 1,2-cyclopropyle, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupe(s) choisi(s) parmi  $\text{C}_{1-3}$ -alkyle, halogène,  $\text{C}_{1-3}$ -halogénoalkyle,  $\text{C}_{1-3}$ -alkynyle, ou cyano; ou  $\text{Q}^1$  est  $(\text{CH}_2)_m$ , où  $m = 1$  à 7;  $a = 0$  ou 1;  $b = 0$  ou 1;

30  $\text{R}_2$ ,  $\text{R}_3$ ,  $\text{R}_4$  et  $\text{R}_5$  sont identiques ou différents, l'un d'eux au moins étant hydrogène et les autres étant choisis indépendamment parmi hydrogène, halogène,  $\text{C}_{1-4}$ -alkyle ou  $\text{C}_{1-4}$ -halogénoalkyle;

35  $\text{X}_1$  est oxygène ou soufre;  
 $\text{R}_1$  est un système comportant un noyau hétéroaromatique ou partiellement saturé à cinq ou six chaînons, contenant un minimum d'un et jusqu'à quatre hétéroatomes choisi(s) individuellement parmi l'azote, le soufre et l'oxygène, ou  $\text{R}_1$  est un système à noyau saturé à cinq ou six chaînons, contenant un ou plusieurs hétéroatome(s) choisi(s) individuellement parmi l'azote, l'oxygène et le soufre.

2. Un composé de formule (I) ou l'un de ses sels selon la revendication 1, dans lequel Q est un groupe phényle, pyridyle, thiényle, naphtyle, quinoléinyle, tétrahydronaphtyle ou indanyle, chacun éventuellement substitué par

40 a) un radical  $\text{C}_{1-6}$ -hydrocarboné,  $\text{C}_{1-6}$ -alkoxy ou méthylènedioxy, chacun étant éventuellement substitué par un à cinq atome(s) d'halogène; ou

b) un atome d'halogène, un radical cyano, nitro; ou

c) un groupe  $\text{S}(\text{O})_n\text{R}_7$  dans lequel  $n = 0$ , 1 ou 2 et  $\text{R}_7$  est  $\text{C}_{1-6}$ -alkyle, éventuellement substitué par un ou plusieurs atomes d'halogène ou  $\text{R}_7$  est amino, éventuellement substitué par un ou deux groupe(s)  $\text{C}_{1-6}$ -alkyle; ou

d) un groupe  $\text{NR}_8\text{R}_9$ , dans lequel  $\text{R}_5$  et  $\text{R}_9$  sont indépendamment choisis parmi hydrogène,  $\text{C}_{1-6}$ -alkyle ou un groupe  $\text{COR}_{12}$ , dans lequel  $\text{R}_{12}$  est  $\text{C}_{1-6}$ -alkyle ou  $\text{C}_{1-6}$ -alkoxy.

50 3. Un composé de formule (I) ou l'un de ses sels selon la revendication 1 ou 2, dans lequel  $\text{R}_1$  est un groupe pyridine, furane, pyrane, thiophène, pyrrole, pyrazole, imidazole, thiazole, oxazole, isoxazole, isothiazole, triazole, pipéridine, morpholine ou tétrahydronaphtane, chacun éventuellement substitué par 1 à 5 substituant(s) choisi(s) parmi:  $\text{C}_{1-4}$ -alkyle et  $\text{C}_{1-4}$ -alkoxy, chacun éventuellement substitué par 1 à 5 atome(s) d'halogène; halogène, cyano,  $\text{C}_{1-3}$ -alkynyle,  $\text{C}_{1-3}$ -alkényle, nitro, un groupe  $\text{S}(\text{O})_n\text{R}_7$ , dans lequel  $n = 0$ , 1 ou 2 et  $\text{R}_7$  est  $\text{C}_{1-4}$ -alkyle, éventuellement substitué par 1 à 5 halogène(s), un groupe  $\text{NR}_8\text{R}_9$ , dans lequel

55  $\text{R}_8$  et  $\text{R}_9$  sont individuellement choisis parmi hydrogène ou  $\text{C}_{1-4}$ -alkyle, un groupe  $=\text{X}_2$  dans lequel  $\text{X}_2$  représente O, S ou  $\text{NR}_{10}$  (dans lequel  $\text{R}_{10}$  est choisi parmi hydrogène,  $\text{C}_{1-4}$ -alkyle,  $\text{C}_{1-4}$ -alkoxy et  $\text{COR}_{11}$  dans lequel  $\text{R}_{11}$  est  $\text{C}_{1-4}$ -alkyle).

4. Un composé de formule (I) ou l'un de ses sels selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans lequel, indépendamment l'un de l'autre,  $R_2$  représente l'hydrogène;  $R_3$  représente hydrogène ou fluoro;  $R_5$  représente hydrogène ou fluoro; et  $R_4$  représente hydrogène ou  $C_{1-4}$ -alkyle.
5. Un composé de formule (I) ou l'un de ses sels selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel  $Q_1$  est un groupe 1,2-cyclopropyle, non substitué aux positions 2- et 3- et substitué ou non substitué par fluoro ou chloro à la position 1-;  $b = 0$ ; et  $a = 0$ .
10. Un composé de formule (I) ou l'un de ses sels selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, dans lequel  $Q_1$  est un groupe  $(CH_2)_m$ ;  $b = 1$ ;  $m = 6$  quand  $a = 1$  ou  $m = 7$  quand  $a = 0$ .
15. Composés de formule (I) ou l'un de leurs sels selon la revendication 1 correspondant à un composé de formule (II):
- $$Q_a Q_{1a} CR_{2a} = CR_{3a} CR_{4a} = CR_{5a} C(=X_{1a}) NHR_{1a} \quad (II)$$
- dans laquelle  $Q_a$  est un groupe phényle ou pyridyle éventuellement substitué ou un système à noyau condensé bicyclique, éventuellement substitué, dont au moins un noyau est aromatique et contenant 0 ou 1 atome d'azote ou 0 ou 1 atome de soufre;
20.  $Q_{1a}$  est un noyau 1,2-cyclopropyle, éventuellement substitué par un ou plusieurs groupes choisis parmi  $C_{1-3}$ -alkyle, halogène, ou  $C_{1-3}$ -halogénoalkyle;
- $R_{2a}$ ,  $R_{3a}$ ,  $R_{4a}$  et  $R_{5a}$  sont identiques ou différents, l'un deux au moins étant l'hydrogène et les autres étant choisis individuellement parmi hydrogène, halogène,  $C_{1-4}$ -alkyle et  $C_{1-4}$ -halogénoalkyle;
25.  $X_{1a}$  est l'oxygène ou le soufre;
- et  $R_{1a}$  est tel que défini dans la revendication 1 pour  $R_1$ .
8. Composés de formule (II) selon la revendication 7, dans lesquels  $Q_a$  est un groupe phényle, pyridyle ou naphtyle, chacun éventuellement substitué par
- $C_{1-6}$ -alkyle,  $C_{1-6}$ -alkoxy ou méthylènedioxy, chacun éventuellement substitué par un ou plusieurs atome(s) d'halogène; ou
  - halogène, cyano, nitro; ou
  - un groupe  $S(O)_n R_{7a}$ , dans lequel  $n = 0, 1$  ou  $2$  et  $R_{7a}$  est  $C_{1-6}$ -alkyle, éventuellement substitué par un atome d'halogène.
30. 9. Composés de formule (II) ou l'un de leurs sels selon la revendication 7 ou la revendication 8 correspondant à un composé de formule (III)
- $$Q_a Q_{1a} CH=CHCR_{4a}=CHCONHR_{1a} \quad (III)$$
35. dans laquelle  $Q_a$  est défini comme dans la revendication 7 ou la revendication 8 et  $Q_{1a}$ ,  $R_{4a}$  et  $R_{1a}$  sont définis comme dans la revendication 7.
10. Composés de formule (I) ou l'un de leurs sels, selon la revendication 1 correspondant à un composé de formule (IV)
- $$Q Q_1 CH=CR_3 CR_4=CR_5 CONHR_1 \quad (IV)$$
40. dans laquelle  $Q$ ,  $Q_1$ ,  $R_4$  et  $R_1$  sont définis comme dans la revendication 1.
11. Composés de formule (IV) selon la revendication 10, dans lesquels  $Q$  est phényle substitué;  $Q_1$  est un noyau trans 1,2-cyclopropyle, où la position 2- de l'noyau cyclopropyle est non substituée ou substituée par fluoro ou chloro;  $R_4$  est méthyle ou hydrogène;  $R_3$  et  $R_5$  sont individuellement hydrogène ou fluoro; et  $R_1$  est défini comme dans la revendication 1.
45. 12. Composés de formule (I) selon la revendication 1 choisis parmi:
50.  $(\pm)-(2E,4E)-N-(2\text{-chloro-3\text{-pyridyl}})-5-[c-2-(3,4\text{-dibromophényle})-r-1\text{-fluorocyclopropyl}]penta-2,4\text{-diénamide};$
- $(\pm)-(2E,4E)-N-(3\text{-pyridyl})-5-[c-2-(3,4\text{-dibromophényle})-r-1\text{-fluorocyclopropyl}]3\text{-méthylpenta-2,4\text{-diénamide};}$
- $(\pm)-(2E,4E)-N-(2\text{-pyridyl})-5-[c-2-(3,4\text{-dibromophényle})-r-1\text{-fluorocyclopropyl}]3\text{-méthylpenta-2,4\text{-diénamide};}$
55.  $(\pm)-(2E,4E)-N-(4\text{-pyridyl})-5-[c-2-(3,4\text{-dibromophényle})-r-1\text{-fluorocyclopropyl}]3\text{-méthylpenta-2,4\text{-diénamide};}$
- $(\pm)-(2E,4E)-N-2\text{-chloro-3\text{-pyridyl}})-5-[c-2-(3,4\text{-dibromophényle})-r-1\text{-fluorocyclopropyl}]3\text{-méthylpenta-2,4\text{-diénamide};}$

2,4-diènamide;

( $\pm$ )-(2E,4E)-N-(3-méthyl-2-pyridyl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diènamide;

( $\pm$ )-(2E,4E)-N-(2-thiazolyl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diènamide;

( $\pm$ )-(2E,4E)-N-(5-méthylisoxazole-3-yl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diènamide;

( $\pm$ )-(2E,4E)-N-(1,3,4-thiadiazol-2-yl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diènamide;

( $\pm$ )-(2E,4E)-N-(4-pyrimidyl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diènamide;

( $\pm$ )-(2E,4E)-N-(3-pyrazolyl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diènamide;

( $\pm$ )-(2E,4E)-N-(4-trifluorométhyl-1,3-thiazolyl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diènamide;

( $\pm$ )-(2E,4E)-N-2-(4-trifluorométhyl-5-chloro-1,3-thiazolyl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diènamide;

( $\pm$ )-(2E,4E)-N-pipéridino-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diènamide;

( $\pm$ )-(2E,4E)-N-pipéridino-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diènamide;

( $\pm$ )-(2E,4E)-N-(2,6-diméthylpipéridino)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diènamide;

( $\pm$ )-(2E,4E)-N-morpholino-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diènamide;

( $\pm$ )-(2E,4E)-N-(perhydroazépin-1-yl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diènamide;

( $\pm$ )-(2E,4E)-N-(2-oxotétrahydrofur-3-yl)-5-[c-2-(3,4-dibromophényl)-r-1-fluorocyclopropyl]penta-2,4-diènamide;

et leurs sels.

25

13. Un procédé pour la préparation d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 qui comprend:

soit

a) quand  $X_1$  est oxygène, la réaction de l'acide ou du dérivé d'acide correspondant de formule (V)

30



avec une amine  $H_2NR_1$ , dans laquelle Q, a, b,  $Q_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  et  $R_1$  sont définis comme dans la revendication 1 et X est oxygène et  $Z_1$  est hydroxy,  $C_{1-6}$ -alkoxy, halogène ou ester phosphoroimide (- $P(O)(O-aryl)NH-aryl$  où aryle est  $C_{1-6}$ -aryl);

soit

35

b) la formation de la partie  $-CR_2=CR_3CR_4=CR_5C(=X_1)NHR_1$  du composé de formule (I) par l'intermédiaire d'une réaction de type Wittig;

et éventuellement la transformation ultérieure de l'un des composés de formule (I) en un autre composé de formule (I) par des méthodes bien connues des hommes de métier.

40

14. Un procédé selon la revendication 13, dans lequel en a) le composé de formule (V), dans laquelle  $Z_1$  est

hydroxy et Q,  $Q_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ , a et b sont comme définis dans la revendication 1, est préparé par hydrolyse de l'ester correspondant, dans lequel  $Z_1$  est  $C_{1-6}$ -alkoxy et Q,  $Q_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ , et  $R_5$ , a et b sont comme définis dans la revendication 1.

45

15. Un procédé selon la revendication 14, dans lequel le composé ester de formule (V), dans lequel  $Z_1$  est  $C_{1-6}$ -alkoxy et Q,  $Q_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ , a et b sont comme définis dans la revendication 1, est préparé par un procédé qui comprend soit

i) la réaction d'un composé de formule (VI)



50

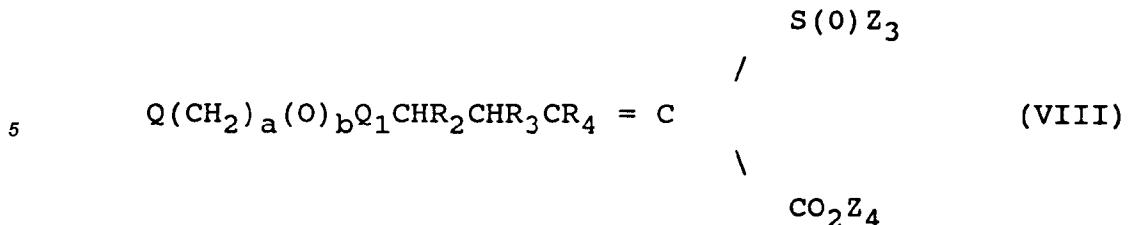
dans laquelle  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$  et  $Z_1$  sont tels que définis précédemment et  $Z_2$  représente un groupe  $(aryl)_3P$ ,  $(aryl)_2P(O)$  ou  $(C_{1-4}$ -alkoxy) $_2P(O)$ , avec un composé de formule (VII)



dans laquelle Q,  $Q_1$ ,  $R_2$ , a et b sont tels que définis précédemment; soit

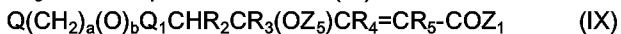
ii) le réarrangement et l'élimination de  $HS(O)Z_3$  d'un composé de formule (VIII)

55



10 dans laquelle Q, Q<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, Z<sub>1</sub>, a et b sont tels que définis précédemment et Z<sub>3</sub> est un groupe approprié quelconque, de préférence phényle, phényle substitué ou C<sub>1-4</sub>-alkyle; soit

iii) l'élimination de HOZ<sub>5</sub> d'un composé de formule (IX)



15 dans laquelle Q, Q<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, Z<sub>1</sub>, a et b sont tels que définis précédemment et Z<sub>5</sub> est hydrogène ou C<sub>1-4</sub>-acyle; soit

(iv) la réaction d'un composé de formule (X)



20 dans laquelle Q, Q<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, a et b sont tels définis précédemment, avec un composé de formule (XI)



dans laquelle R<sub>5</sub> et Z<sub>1</sub> sont comme définis précédemment; soit

v) la réaction d'un composé de formule (XII)

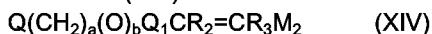


25 dans laquelle Q, Q<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>, Z<sub>1</sub>, a et b sont tels que définis précédemment et Z<sub>6</sub> est un groupe quelconque approprié, préféablement un groupe dialkylphosphate ou trifluorométhanesulfonate, avec un composé de formule (XIII)



dans laquelle R<sub>4</sub> est défini comme précédemment, et M est un métal, préféablement le cuivre (I) ou le cuivre (I) associé avec du lithium ou du magnésium; soit

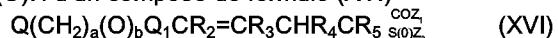
30 vi) la réaction d'un composé de formule (XIV)



35 dans laquelle Q, Q<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, a et b sont définis tels que précédemment et M<sub>2</sub> est un groupe contenant silyl-, préféablement triméthylsilyl-, ou un groupe contenant un métal, préféablement un groupe contenant du zirconium, de l'étain, de l'aluminium ou du zinc, plus préféablement un groupe chlorure de bis(cyclopentadiényl)zirconium, avec un composé de formule (XV)



dans laquelle R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> et Z<sub>1</sub> sont définis comme précédemment et Y est halogène ou étain; soit vi) l'élimination de Z<sub>3</sub>S(O)H d'un composé de formule (XVI)



40 dans laquelle Q, Q<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, Z<sub>1</sub>, a, b et Z<sub>3</sub> sont définis comme précédemment.

16. Un procédé selon la revendication 13, dans lequel en b) le composé de formule (I), dans laquelle Q, Q<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, a, b, R<sub>1</sub> et X sont définis comme dans la revendication 1, est préparé par un procédé qui comprend soit

45 i) la réaction d'un composé de formule (XVII)



dans laquelle Q, Q<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, a et b sont définis comme précédemment, avec un composé de formule (XVIII)

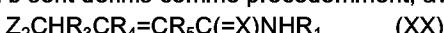


50 dans laquelle R<sub>1</sub>, X et R<sub>5</sub> sont définis comme précédemment et Z<sub>2</sub> représente un groupe (aryl)<sub>3</sub>P, (aryl)<sub>2</sub>P(O) ou (C<sub>1-4</sub>-alkoxy)<sub>2</sub>P(O); soit

ii) la réaction d'un composé de formule (XIX)



dans laquelle Q, Q<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, a et b sont définis comme précédemment, avec un composé de formule (XX)



dans laquelle Z<sub>1</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub>, X et R<sub>1</sub> sont définis comme précédemment; soit

iii) la réaction d'un composé de formule (XXI)



dans laquelle Q, Q<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>5</sub>, Z<sub>2</sub>, a et b sont comme définis précédemment, avec un composé de formule (XXII)



5 dans laquelle R<sub>5</sub>, X et R<sub>1</sub> sont définis comme précédemment.

17. Une composition pesticide comprenant un composé de formule (I) comme définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 12, en mélange avec un ou plusieurs supports, diluants ou excipients.
18. Une composition pesticide à effet synergique comprenant un composé de formule (I) comme définie dans l'une quelconque des revendications 1 à 12, un synergiste pour le composé de formule (I) et un ou plusieurs supports, diluants et excipients.
19. Un mélange de l'un ou de plusieurs composés de formule (I), comme défini(s) dans l'une quelconque des revendications 1 à 12, et d'un autre composé pesticide.
20. Une méthode pour le contrôle des parasites, qui comprend l'application d'une quantité efficace d'un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 12 ou une composition ou mélange selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, aux parasites ou à l'environnement susceptible d'infestation parasite.
21. Un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, ou une composition ou mélange selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, pour l'utilisation en thérapie mise en oeuvre sur le corps humain ou animal.
22. Un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, expressément comme décrit ci-inclus.
23. Un composé de formule (I) selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, expressément comme décrit dans l'un quelconque des exemples ci-inclus.
24. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, essentiellement comme décrit ci-inclus.
25. Un procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, essentiellement comme décrit dans l'un quelconque des exemples ci-inclus.
26. Un composé de formule (I), selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, 22 ou 23, chaque fois qu'il est préparé par un procédé selon l'une quelconque des revendications 13 à 16, 24 ou 25.
27. Une composition ou mélange selon l'une quelconque des revendications 17 à 19, essentiellement comme décrit(e) ci-inclus.
28. Des composés intermédiaires de formules (V), (VI), (VII), (VIII), (IX), (X), (XI), (XII), (XIII), (XIV), (XV), (XVI), (XVII), (XVIII), (XIX), (XX), (XXI) et (XXII), comme définis dans les revendications 13 à 16.
29. Chacun(e) des nouveaux composés, procédés, compositions, méthodes et utilisations sans exceptions comme décrit ou décrite ci-inclus.

45 50

55



Office européen  
des brevets

**RAPPORT PARTIEL  
DE RECHERCHE EUROPEENNE**  
qui selon la règle 45 de la Convention sur le brevet  
européen est considéré, aux fins de la procédure ultérieure  
comme le rapport de la recherche européenne

Numéro de la demande

EP 92 40 3433  
Page 1

<b>DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS</b>			
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 5)
Y	US-A-4 950 666 (C.J. PEAKE ET AL.) *tableau 1, colonne 4, ligne 32 - ligne 36* * revendications * * colonne 5 * ---	1-27	C07D213/75 A01N43/00 C07D277/46 C07D295/28 C07D261/14 C07D285/125
Y,D	EP-A-0 369 762 (THE WELLCOME FOUNDATION LIMITED) * revendications 1-13; exemples * ---	1-27	C07D239/42 C07D231/40 C07D307/22
X	* page 16, ligne 5 - ligne 12; revendication 8 * ---	28,29	
A,D	EP-A-0 269 457 (THE WELLCOME FOUNDATION LIMITED) * le document en entier * ---	1-27	
X	CHEMICAL ABSTRACTS. REGISTRY HANDBOOK - NUMBER SECTION. PRINTED ISSUES + MICROFILM 1965, COLUMBUS US *CAS RN 103-80-0, 122-78-1, 625-40-1, 1184-53-8, 2345-38-2, 13910-23-1* ---	28,29 -/-	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 5)
			C07D
<b>RECHERCHE INCOMPLETE</b>			
<p>La division de la recherche estime que la présente demande de brevet européen n'est pas conforme aux dispositions de la Convention sur le brevet européen au point qu'une recherche significative sur l'état de la technique ne peut être effectuée au regard d'une partie des revendications.</p> <p>Revendications ayant fait l'objet de recherches complètes:</p> <p>Revendications ayant fait l'objet de recherches incomplètes:</p> <p>Revendications n'ayant pas fait l'objet de recherches:</p> <p>Raison pour la limitation de la recherche:</p>			
<p>voir feuille supplémentaire C</p>			
Lieu de la recherche	Date d'achèvement de la recherche	Examinateur	
LA HAYE	25 MARS 1993	P. BOSMA	
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet antérieur, mais publié à la date de dépôt ou après cette date D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons ..... & : membre de la même famille, document correspondant	
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : arrière-plan technologique O : divulgation non écrite P : document intercalaire			



Office européen  
des brevets

**RAPPORT PARTIEL  
DE RECHERCHE EUROPEENNE**

Numéro de la demande

EP 92 40 3433  
Page 2

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS			CLASSEMENT DE LA DEMANDE (Int. Cl. 5)
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	Revendication concernée	DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int. Cl. 5)
X	CHEMICAL ABSTRACTS. REGISTRY HANDBOOK - NUMBER SECTION. PRINTED ISSUES + MICROFILM 1974, COLUMBUS US *CAS RN 53304-24-8* -----	28,29	
X	CHEMICAL ABSTRACTS. REGISTRY HANDBOOK - NUMBER SECTION. PRINTED ISSUES + MICROFILM 1976, COLUMBUS US *CAS RN 60939-21-1* -----	28,29	



EP 92 40 3433 -C-

RECHERCHE INCOMPLÈTE

Revendications ayant fait l'objet de recherches complètes	: 1-27
Revendications ayant fait l'objet de recherches incomplètes	: 28,29

Raison : Pour des raisons économiques les revendications 28,29 n'ont pas été recherchées de façon exhaustive, parce que beaucoup de ces composés intermédiaires sont bien connus; par conséquent on a cité quelques exemples de tels composés voir Directives relatives à l'examen pratique à l'Office Europeen des Brevets, Partie B, chapitre III,2).